

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-269410

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

G09B 67/22

G02B 5/22

G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/028

(21)Application number : 09-031245

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1997

(72)Inventor : UCHIGAWA KIYOSHI  
SHINODA MASARU  
ONODERA JUNICHI  
KOMANO HIROSHI

(30)Priority

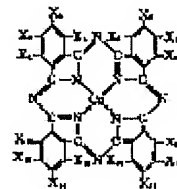
Priority number : 08 39112 Priority date : 02.02.1996 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR GREEN COLOR FILTER AND PRODUCTION OF GREEN COLOR FILTER USING THAT

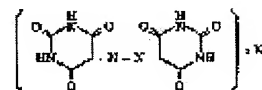
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. having excellent chromaticity, transmittance for light without causing any environmental problems by incorporating a photopolymerizable compd., photopolymn. initiator, specified phthalocyanine pigment and specified compd. pigment.

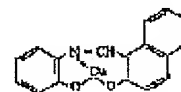
SOLUTION: This compsn. contains a photopolymerizable compd., a photopolymn. initiator, a phthalocyanine pigment expressed by formula I, one kind of pigment selected from compds, expressed by formulae II-IV. In formulae, X1-16 are independently hydrogen atoms, chlorine atoms or phenyl groups. As for the photopolymerizable compd., a compd. having addition polymerizable ethylene unsatd. double bonds is preferably used. The ethylene type compd. has one or more ethylene type unsatd. double bonds which can be addition polymerized by the effect of the photopolymn. initiator when the compsn. is irradiated with energy rats. For example, monomers having one or more ethylene type unsatd. double bonds or polymers having ethylene type unsatd. double bonds in the side chains or main chain can be used.



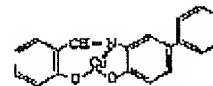
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-269410

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
C 0 9 B 67/22			C 0 9 B 67/22	F
G 0 2 B 5/22			G 0 2 B 5/22	
G 0 3 F 7/004	5 0 5		G 0 3 F 7/004	5 0 5
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-31245

(22) 出願日 平成9年(1997)1月30日

(31) 優先権主張番号 特願平8-39112

(32) 優先日 平8(1996)2月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 内河 喜代司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 信太 勝

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 小野寺 純一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

最終頁に続く

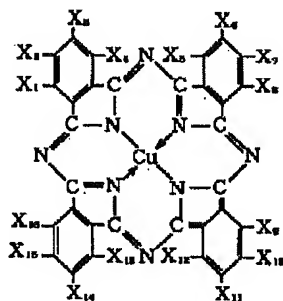
(54) 【発明の名称】 緑色カラーフィルタ用感光性組成物及びこれを用いた緑色カラーフィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた色度位置を示すとともに透過率の高い緑色カラーフィルタ形成用感光性組成物、および緑色カラーフィルタの製造方法を提供すること。

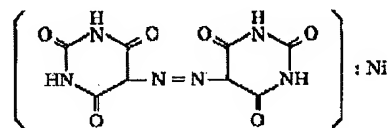
【解決手段】(a) 光重合性化合物、(b) 光重合開始剤、(c) 一般式化1

【化1】

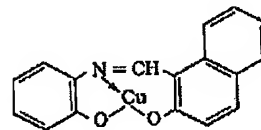


(式中、X<sub>1</sub>～X<sub>16</sub> はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子、またはフェニル基を表す。) で表わされるフタロシアニン系顔料と (d) 構造式化2～4

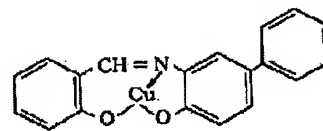
【化2】



【化3】



【化4】

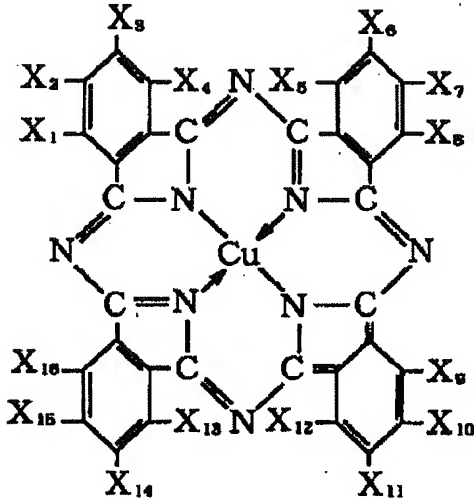


で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種の顔料を含有することを特徴とする緑色カラーフィルタ用感光性組成物、および該感光性組成物を基板上に塗布し、それを選択的に露光する緑色カラーフィルタの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

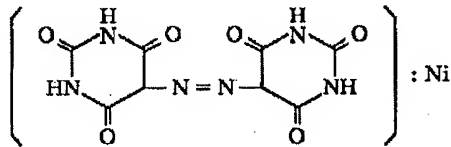
【請求項 1】 (a) 光重合性化合物、(b) 光重合開始剤、(c) 一般式化 1

## 【化 1】

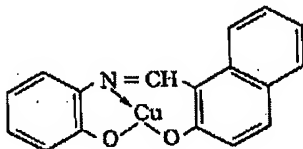


(式中、X<sub>1</sub>～X<sub>16</sub> はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子、またはフェニル基を表す。) で表されるフタロシアニン系顔料および (d) 構造式化 2～4

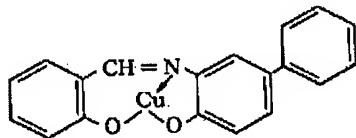
## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



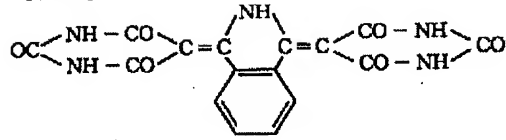
で表される化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種の顔料を含有することを特徴とする緑色カラーフィルタ用感光性組成物。

【請求項 2】 (c) 成分 100 重量部に対し、(d) 成分を 5～85 重量部の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 に記載の緑色カラーフィルタ用感光性組成物。

【請求項 3】 (c) 成分の置換基 X<sub>1</sub>～X<sub>16</sub> の 75% 以上が臭素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の緑色カラーフィルタ用感光性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 に記載の緑色カラーフィルタ用感光性組成物にさらに (e) 構造式化 5

## 【化 5】



で表わされる顔料を含有することを特徴とする緑色カラーフィルタ用感光性組成物。

【請求項 5】 (c) および (d) 成分 100 重量部に対し、(e) 成分が 1～30 重量部の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の緑色カラーフィルタ用感光性組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 に記載の緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥し緑色カラーフィルタ用感光性組成物層を設け、次いでネガマスクを介して画像露光、現像することの特徴とする緑色カラーフィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な緑色カラーフィルタ用感光性組成物、更に詳しくは、液晶パネル、イメージセンサー等の緑色カラーフィルタとして優れた色度と透過率を有し、かつ安全衛生上も好ましい緑色カラーフィルタ用感光性組成物及びこれを用いた緑色カラーフィルタの製造方法に関する。

## 【0002】

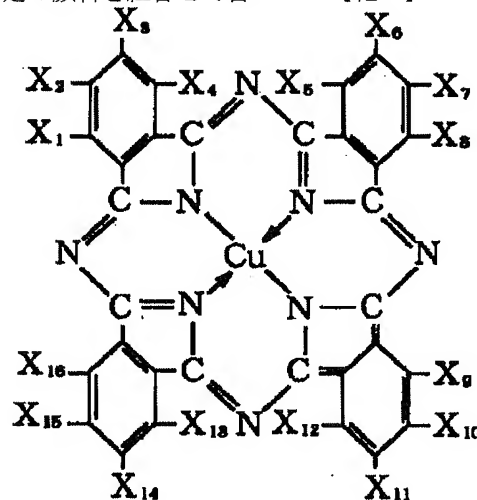
【従来技術】 従来、液晶パネルやイメージセンサー等に使用するカラーフィルタは、感光性樹脂組成物中に緑、青、赤の有機顔料を配合したカラーフィルタ用感光性組成物を基材上に塗布、乾燥したのち、ホトリソグラフィによってマトリックス状にカラーフィルタを再現性よく形成していた。前記カラーフィルタにおいて要求される性能としては、CIE (Commission Internationale de l'Eclairage, 国際照明委員会) XYZ 系スペクトル三色値座標系の色ベクトル x y 色度曲線 (以下 CIE 色度曲線という) にできるだけ近傍に x 値、y 値が位置することが好ましく、かつ透過光の透過率ができるだけ大きいことが求められる。そのため従来より様々な顔料の組合せが提案されている。特に緑色カラーフィルタ用の顔料としてはさらに CIE 色度の y 値、Y 値もできるだけ大きいことが好ましい。かかる緑色顔料を含有する緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物としてハロゲン化フタロシアニン系顔料単独または、ハロゲン化フタロシアニン系顔料とジスアゾ系顔料とを含有するカラーフィルタ用感光性樹脂組成物が特開平 1-152449 号公報で提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報記載のハロゲン化フタロシアニン系顔料単独で含有するカラーフィルタ用感光性組成物を用いて緑色カラーフ

ィルタを作成したところ青色部分の光が透過し、x 値、y 値が好適な色度位置から外れる欠点があった。またハロゲン化フタロシアニン系顔料とジスアゾ系顔料又はイソインドリン系顔料とを含有するカラーフィルタ用感光性組成物を用いて緑色カラーフィルタを作成したところ色度位置の点では改良されたが、緑色光の透過率が低い上に、顔料の主成分としてジスアゾ系顔料又はイソインドリン系顔料は透過光の偏光軸をずらす性質があり、これを用いて作成した液晶パネルやイメージセンサ等はそのコントラストが低下する欠点があった。さらに、ジスアゾ系顔料は 200℃ 程度の高温下で変質し、環境衛生上の問題を提起していた。こうした現状に鑑み、緑色カラーフィルタとして優れた色度と透過率を有し、かつ環境衛生上も問題もない緑色カラーフィルタ用感光性組成物の開発が熱望されていた。

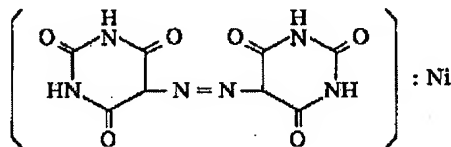
【0004】そこで、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、光重合性化合物、光重合開始剤を含有する感光性組成物にフタロシアニン系顔料と特定の顔料を組合せて含\*



(式中、X<sub>1</sub>～X<sub>16</sub> はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子、またはフェニル基を表す。) および (d) 構造成式 7～9

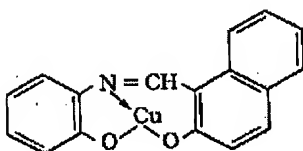
【0009】

【化 7】



【0010】

【化 8】



【0011】

【化 9】

\* 有させることで、色度、透過率ともに優れ、かつ環境衛生上も問題のない緑色カラーフィルタ用感光性組成物が得られること、該感光性組成物を用いることで色度及び光の透過率が優れ、かつ透過光の偏光軸のずれの少ない緑色カラーフィルタが得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】本発明は、色度及び光の透過率に優れ、かつ環境衛生上の問題のない緑色カラーフィルタ用感光性組成物を提供することを目的とする。

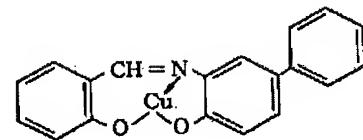
【0006】また、本発明は、色度及び光の透過率に優れ、かつ透過光の偏光軸のずれの少ない緑色カラーフィルタの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、(a) 光重合性化合物、(b) 光重合開始剤、(c) 一般式化 6 で表わされるフタロシアニン系顔料

【0008】

【化 6】



で表される化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種の顔料を含有することを特徴とする緑色カラーフィルタ用感光性組成物、及び該緑色カラーフィルタ用感光性組成物を用いた緑色カラーフィルタの製造方法に係る。

【0012】本発明で用いられる (a) 光重合性化合物としては、付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも 1 個含有する化合物 (以下「エチレン性化合物」という) が好ましい。前記エチレン性化合物は光重合性組成物がエネルギー線の照射を受けたとき、光重合開始剤の作用により付加重合硬化するようなエチレン性不飽和二重結合を 1 個以上有する化合物であって、エチレン性不飽和二重結合を 1 個以上有する単量体や、側鎖若しくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体等が挙げられる。前記「単量体」とは、狭義の単量体

にとどまらず、二量体、三量体、オリゴマーをも包含する。

【0013】エチレン性不飽和二重結合を1個以上有する単量体としては、例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル、脂肪族（ポリ）ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪族（ポリ）ヒドロキシ化合物、芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸ニトリル等が挙げられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート；前記例示化合物のアクリレート、メタクリレートをフマレート、マレエート、クロトネート、イタコネートに換えたフマル酸エ

ステル、マレイン酸エステル、クロトン酸エステル、イタコン酸エステルや、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキノンモノアクリレート、ヒドロキノンモノメタクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールジアクリレート、ピロガロールトリアクリレート、アクリル酸とフタル酸およびジエチレングリコールとの縮合物、アクリル酸とマレイン酸およびジエチレングリコールとの縮合物、メタクリル酸とテレフタル酸およびペンタエリスリトールとの縮合物、アクリル酸とアジピン酸およびブタンジオールとグリセリンとの縮合物、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、フタル酸ジアリルのアリルエステル、ジビニルフタレート、カルドエポキシジアクリレート、カルドエポキシジメタクリレートなどが挙げられる。

【0014】また、側鎖若しくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体としては、例えば、不飽和ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、不飽和ジカルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド、イタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、イタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド、フェノールノボラック型エポキシアクリレート、フェノールノボラック型エポキシメタクリレート、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート、クレゾールノボラック型エポキシメタクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ビスフェノールS型エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー、ウレタンメタクリレートオリゴマー等が挙げられる。上記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂にさらに多塩基酸無水物を反応させたものであってもよい。その他、側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化アルキル基などの反応活性を有する官能基を有する重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリエピクロルヒドリン等と、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸との高分子反応により得られる重合体なども使用できる。前記光重合性化合物のうち、カルドエポキシジアクリレート、カルドエポキシジメタクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレートは重合密度の高いパターンを得ることができるため好ましく、特にカルドエポキシジアクリレート、カルドエポキシジメタクリレートをを用いた場合には露光時に感度の向上がみられるので特に好適に用いることができる。

【0015】上記光重合性化合物は、感光性組成物中の

光重合性化合物、光重合開始剤および顔料の総和100重量部に対し5～55重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは10～45重量部の範囲がよい。光重合性化合物が5重量部未満では露光硬化後の被膜の耐摩耗性や耐薬品性が低下することがあり、また、55重量部を超えると感度が低下することがある上に、十分なフィルタの性能を得ることが難しく好ましくない。

【0016】本発明に用いられる光重合開始剤としては、特に限定されるものでなく、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロアセトフェノン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、α, α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジ

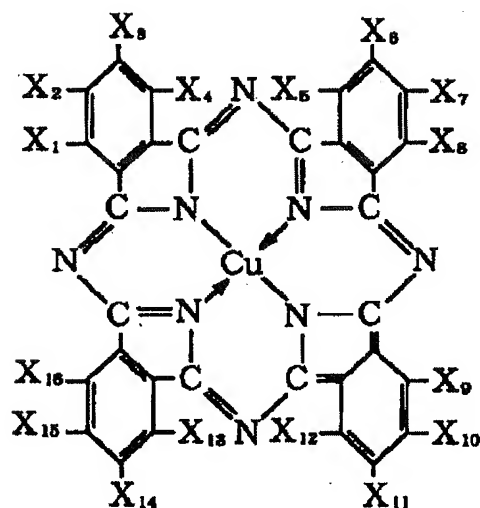
ニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、2, 4-ビス-トリクロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジンなどが挙げられる。中でも、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体と2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンまたは2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンを組み合わせ使用したものは高感度であり好ましく用いることができる。

【0017】上記光重合開始剤は、光重合性化合物、光重合開始剤および顔料の総和100重量部に対し0.3～15重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは1～12重量部がよい。光重合開始剤が0.3重量部未満では感度が低下することがあり好ましくなく、また、15重量部を超えると露光硬化後の被膜の可視光透過域の透過率や耐薬品性が低下することがあり好ましくない。

【0018】本発明で用いる顔料としては(c)一般式化10

【0019】

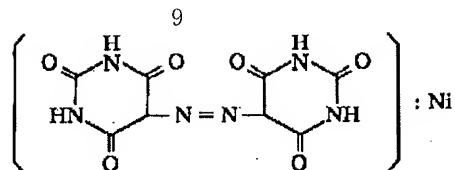
【化10】



(式中、X<sub>1</sub>～X<sub>16</sub>は前出残基を表す。)で表わされるフタロシアニン系顔料と(d)構造式化11～13

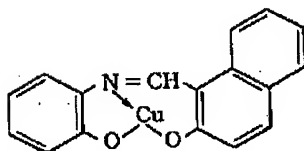
【0020】

【化11】



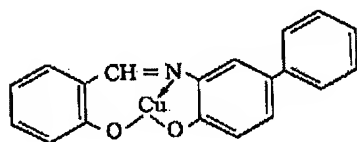
【0021】

【化12】



【0022】

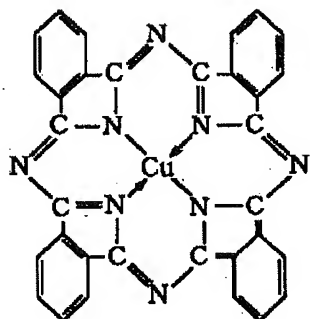
【化13】



で表わされる化合物から選ばれた少なくとも1種の顔料  
との組合せが挙げられる。前記一般式化10で表わされ  
るフタロシアニン系顔料としては具体的に下記構式化 20  
14~23で表わされるフタロシアニン系顔料が挙げら  
れる。

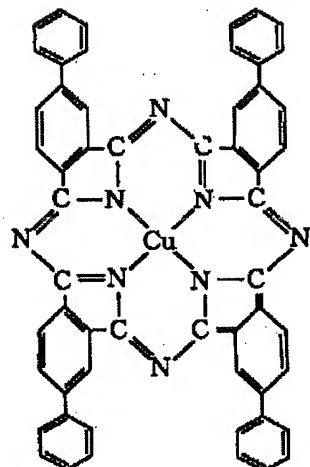
【0023】

【化14】



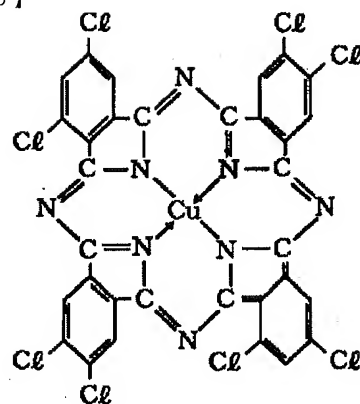
【0024】

【化15】



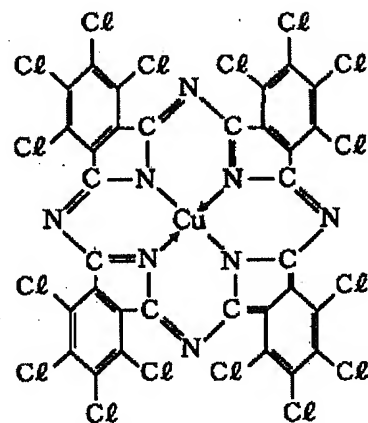
【0025】

【化16】



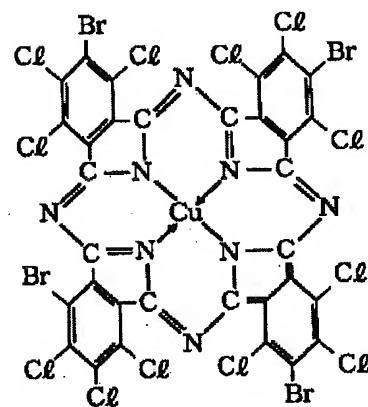
【0026】

【化17】



【0027】

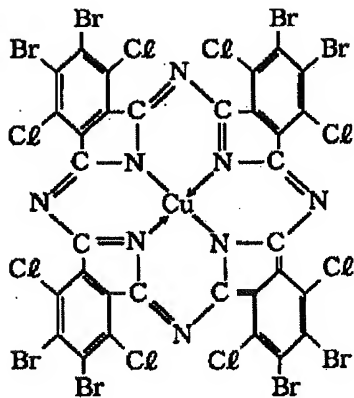
【化18】



【0028】

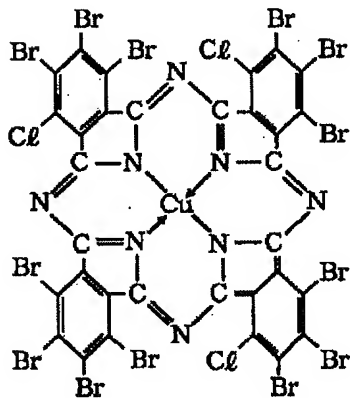
【化19】

11



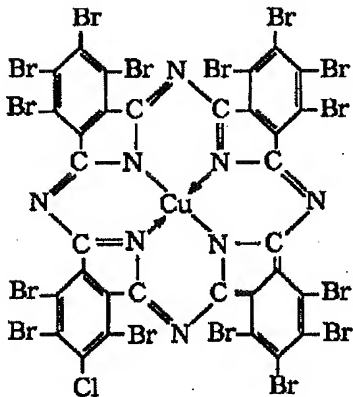
【0029】

【化20】



【0030】

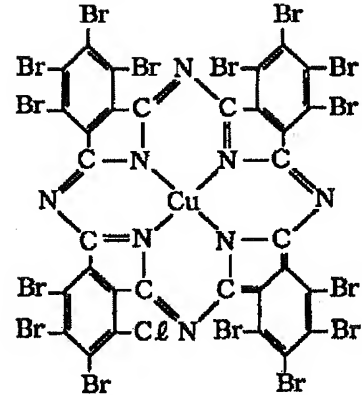
【化21】



【0031】

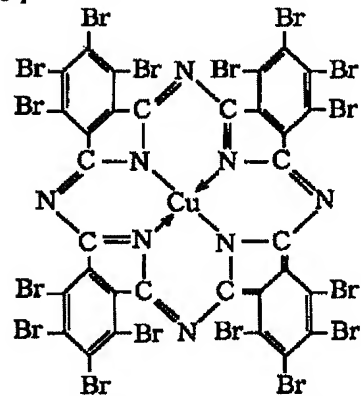
【化22】

12



【0032】

【化23】



【0033】上記フタロシアニン系顔料の中でも構造式化19～23のようにX<sub>1</sub>～X<sub>16</sub>の75%以上、特に好ましくは90%以上が臭素原子である顔料が優れた色度や透明性を達成できて好適である。

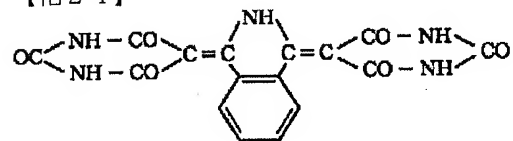
【0034】上記(d)成分は(c)成分100重量部に対し3～50重量部の範囲で含有することが好ましく、この範囲から外れると色調が好ましい範囲から外れてしまうことがある。

【0035】また、上記各顔料の平均粒子径は0.001～1μmの範囲がよく、顔料が前記範囲の平均粒子径があることで透過光の透過性能を高く維持することができる。

【0036】本発明の緑色カラーフィルタ用感光性組成物はその色調を整えるために(e)構造式化24

【0037】

【化24】



で表わされる顔料を(c)成分および(d)成分の総和100重量部に対して1～30重量部の範囲で含有することができる。

【0038】上記に加えて、さらに色調を整えるために他の有機顔料を添加することができる。前記有機顔料としては従来公知の、カラーインデックスナンバーC、



I. で

黄色顔料：C. I. 20、24、83、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、168

紫色顔料：C. I. 19、23、29、30、37、40、50

青色顔料：C. I. 15、15：6、22、60、64で表わされる顔料が使用できる。

【0039】本発明のカラーフィルタ用感光性組成物には、塗布、乾燥する際、タック性の少ない乾燥した被膜を得、遮光膜強度を挙げるために、必要により塗膜形成能を有する化合物を添加することができる。前記塗膜形成能を有する化合物としてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル等を共重合させた高分子化合物が挙げられる。前記高分子化合物は緑色カラーフィルタ用感光性組成物をアルカリ現像可能とするためアクリル酸、メタクリル酸を共重合成分中に5～40重量%の範囲内に含有させるのが好ましい。また、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロースや、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのヒドロキシル基に多塩基酸無水物を反応させたセルロース樹脂も塗膜形成能を有する化合物として好ましく用いることができる。

【0040】上記塗膜形成能を有する化合物は、光重合性化合物、及び光重合開始剤の総量100重量部に対し10～100重量部の範囲で添加することができる。

【0041】本発明のカラーフィルタ用感光性組成物は、希釈し塗布性を改善するため有機溶剤を使用することができる。前記有機溶剤としては、具体的には2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メ

トキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。中でも3-メトキシブチルアセテートが好ましく用いられる。

【0042】上記有機溶剤は、光重合化合物、光重合開始剤および顔料の総和100重量部に対し、100重量部以下の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは500重量部以下である。

【0043】上記各成分に加えて本発明のカラーフィルタ用感光性組成物はさらに必要に応じて可塑剤、界面活性剤、消泡剤、熱重合禁止剤およびその他の添加剤を添加することができる。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられ、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種活性剤が、消泡剤としてはシリコン系、フッ素系各種消泡剤、熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール等が挙げられる。

【0044】上記緑色カラーフィルタ用感光性組成物を用いた緑色カラーフィルタの製造方法の一例を以下に示す。

【0045】(1) 緑色カラーフィルタ用感光性組成物の調製

(a)～(d)成分、およびさらに(e)成分を加え、必要により塗膜形成能を有する化合物、有機溶剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等をも加えて3本ロールミル、ボールミル、サンドミル等によくかくはんしてカラーフィルタ用感光性組成物を調製する。

【0046】(2) 緑色カラーフィルタ用感光性組成物層の形成

上記調製した緑色カラーフィルタ用感光性組成物をあらかじめ表面を清浄にしたガラス等の基板の上に塗布する。前記塗布にはロールコーター、リバースコーター、バーコーター等の接触転写型塗布装置やスピンナー、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置が用いられる。また、前記基板と感光性組成物との密着性を向上させるためシランカップリング剤を基板に塗布するか、或は緑色カラーフィルタ用感光性組成物中に含有させることができる。前記基板に5 $\mu$ m以上の厚膜の緑色カラーフィルタ用感光性組成物層を形成するには塗布回数を複数回とするか、または前記塗布装置の数種を併用するのがよい。塗布されたカラーフィルタ用感光性層は、室温にて数時間～数日放置するか、温風ヒーター、赤外線ヒーター中に数十分～数時間導入して溶剤を除去し、塗膜厚1～10 $\mu$ mに調整し、カラーフィルタ用感光性層とする。

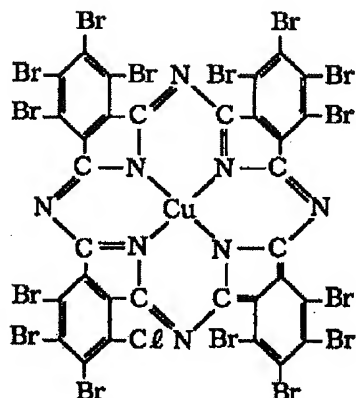
【0047】上記の他に緑色カラーフィルタ用感光性組成物をドライフィルム状に形成しておき、それを上記基板上にラミネートすることによって感光性組成物層を形成してもよい。

【0048】(3) 露光処理

1. 構造式化25で表わされるフタロシアン系顔料

【0052】

【化25】



2. 構造式化26で表わされる顔料

【0053】

【化26】

\* 上記緑色カラーフィルタ用感光性組成物層にネガマスクを介して、紫外線、エキシマレーザー光、エックス線、ガンマ線、電子線などの活性エネルギー線を照射エネルギー線量30～2000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で照射し、露光を行う。前記照射エネルギー線量は緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物の組成に応じて変えるのが好ましい。

【0049】(4) 現像処理

露光した後、現像液を用いて浸漬法、スプレー法等により現像することによってカラーフィルタを形成する。使用する現像液としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン等の水溶液が挙げられる。

【0050】

【発明の実施の形態】次に発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

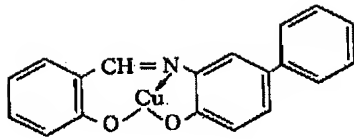
【0051】実施例1

下記1～7の成分

30重量部

10重量部

\* (C. I. Pigment Yellow 117)



\*

- |  |        |
|--|--------|
| 3. カルドエボキシジアクリレート  | 15 重量部 |
| 4. トリメチロールプロパントリアクリレート   | 9 重量部  |
| 5. 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン (チバガイギー社製: IRGACURE 369) | 2 重量部  |
| 6. 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン                       | 2 重量部  |
| 7. 3-メトキシブチルアセテート  | 55 重量部 |

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練して緑色カラーフィルタ用感光性組成物を調製した。

【0054】得られた緑色カラーフィルタ用感光性組成物を厚さ3mmの清浄な表面を有するガラス基板上にリバースコーター(大日本スクリーン社製: ラウンドコーター)を用いて乾燥膜厚 $2\mu\text{m}$ となるように塗布し $80^\circ\text{C}$ で1分間乾燥させた。塗膜にネガマスクを介して、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を全面照射し露光して緑色カラーフィルタを形成した。次いで前記緑色カラーフィルタの基板の背面から3波長蛍光管の光を照射して、測定器MCPD-1000(大塚電子社製)の色度測定装置を用いて色度を測定したところ、 $x=0.305$ 、 $y=0.580$ 、 $Y=62.7$ であり、明度が高く、ピンホールや色ムラが全くみられなかった。前記緑色カラーフィルタの光透過率を図1に実線で示す。同図にみるように透過域の透過光量の大きい緑色カラーフィルタであった。

【0055】次に、上記緑色カラーフィルタについてそのコントラスト測定を行った。前記コントラスト測定は、輝度計(「BM54」トプコム社製)を用意し、3波長蛍光管と輝度計の間に緑色カラーフィルタを2枚の偏光板で挟んだ状態で透過光の輝度を測定する方法であるが、該測定で得られたコントラスト値は2枚の偏光板の偏光軸を平行にした状態で測定した輝度を、偏光軸を直角にして測定した輝度で割った値である。前記数値の大きい程、コントラストの際立った液晶パネルが形成できるが、本実施例の緑色カラーフィルタのコントラスト値は1205であった。なお、前記測定で使用する偏光板としては2枚の偏光板の間にカラーフィルタを介さない状態でのコントラスト値が3000のものが選ばれる。

【0056】さらに、上記緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を、対角線長さ12インチ、厚さ0.3mm、表面ブラックマトリックス、青色フィルタ、赤色フィルタがマトリックス状に配置されたガラス基板上にリバースコーター(「ラウンドコーター」大日本スクリーン社製)を用いて乾燥膜厚 $2\mu\text{m}$ となるように塗布し $80^\circ\text{C}$ で1分間乾燥させた後、ネガマスクを介して $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を緑色カラーフィルタが配列され

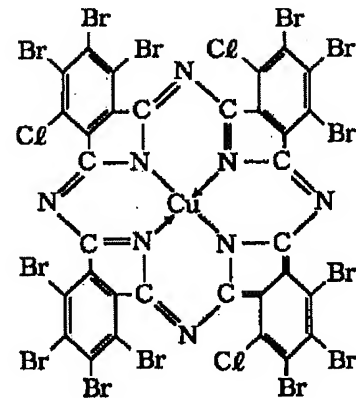
る部分にのみ選択的に照射し、 $25^\circ\text{C}$ 、2.5%炭酸ナトリウム水溶液により90秒間スプレー現像し、カラーフィルタを得た。前記カラーフィルタには現像残渣もなく、膜減りも少なく、ピンホールや色ムラもなかった。

【0057】実施例2

実施例1において構造式化25で表わされるフタロシアニン系顔料30重量部の代わりに構造式化27

【0058】

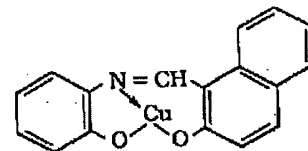
【化27】



で表わされるフタロシアニン系顔料を30重量部とし、かつ構造式化26で表わされる顔料の10重量部の代わりに構造式化28

【0059】

【化28】



(C. I. Pigment Yellow 129)で表わされる顔料を3重量部とした以外は実施例1と同様にして、紫外線を全面照射して緑色カラーフィルタを形成し、色度を測定したところ、 $x=0.288$ 、 $y=0.535$ 、 $Y=60.6$ であり、明度が高く、緑色カラーフィルタとして好ましいものであった。また、実施例1と同様にして前記緑色カラーフィルタのコントラ

トを測定したところその値は1237であった。

\* 下記1~7の成分

【0060】実施例3

\*

- |  |       |
|--|-------|
| 1. 実施例1の構造式化25で表わされるフタロシアニン系顔料   | 30重量部 |
| 2. 実施例1の構造式化26で表わされる顔料   | 20重量部 |
| 3. ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシ<br>エチルメタクリレート(70/20/10重量比、<br>重量平均分子量約25000) | 20重量部 |
| 4. ペンタエリスリトールテトラアクリレート   | 12重量部 |
| 5. 9-フェニルアクリジン   | 2重量部  |
| 6. 2,4-ビストリクロロメチル-6-(3-<br>プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン                         | 3重量部  |
| 7. 3-メトキシブチルアセテート  | 55重量部 |

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練して緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を調製した。

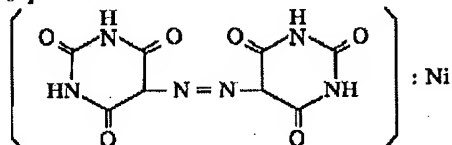
【0061】得られた緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を実施例1と同様にして、紫外線を全面照射し露光して緑色カラーフィルタを形成し、色度を測定したところ、 $x=0.328$ 、 $y=0.525$ 、 $Y=60.1$ であり、明度が高く、緑色カラーフィルタとして好ましいものであった。また、実施例1と同様にして緑色カラーフィルタのコントラストを測定したところその値は1180であった。

【0062】実施例4

実施例1において構造式化26で表わされる顔料10重量部の代わりに構造式化29

【0063】

【化29】



(C. I. Pigment Yellow 150)で表わされる顔料を10重量部とした以外は実施例1と同様にして、紫外線を全面照射して緑色カラーフィルタを形成し、色度を測定したところ、 $x=0.305$ 、 $y=0.548$ 、 $Y=60.2$ であり、明度が高く、緑色カラーフィルタとして好ましいものであった。実施例1と同様にして緑色カラーフィルタのコントラストを測定したところその値は935であった。

【0064】また、上記調製した緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を室温にて6ヶ月間放置したが、組成物の変質やゲル化、顔料の凝集等もなく緑色カラーフィルタの作成に好ましく用いることができた。

【0065】比較例1

実施例1におい構造式化26で表わされる顔料10重量部を加えずに、構造式化25で表わされる顔料のみを40重量部用いた以外は実施例1と同様にして、紫外線を全面照射して緑色カラーフィルタを形成した。その基

板の背面から3波長蛍光管の光を照射して色度を測定したところ、 $x=0.251$ 、 $y=0.438$ 、 $Y=68.5$ であり、明度は高いものの青味の大きい緑色カラーフィルタであった。前記緑色カラーフィルタの光透過率を図1の一点鎖線で示す。

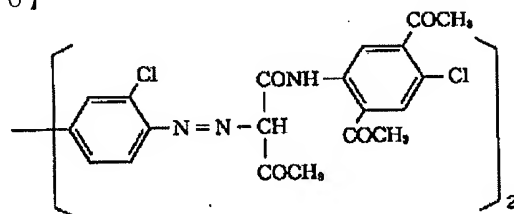
【0066】また、実施例1と同様にして緑色カラーフィルタのコントラストを測定したところその値は1250であった。

【0067】比較例2

実施例1において化26で表わされる顔料10重量部の代わりに、構造式化30

【0068】

【化30】



(C. I. Pigment Yellow 83)で表わされる顔料を10重量部用いた以外は実施例1と同様にして、紫外線を全面照射して露光して緑色カラーフィルタを形成し、その基板の背面から3波長蛍光管の光を照射して色度を測定したところ、 $x=0.304$ 、 $y=0.530$ 、 $Y=50.5$ であり、緑色カラーフィルタとして好ましい色度位置にあったが、透過率は図1の点線で示すとおりであり、明度は実施例1の緑色カラーフィルタに比べ低いものであった。

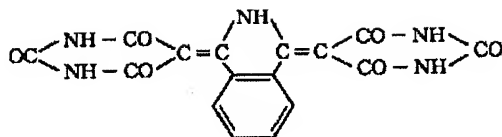
【0069】また、実施例1と同様にして緑色カラーフィルタのコントラストを測定したところその値は685であった。

【0070】比較例3

実施例1において構造式化26で表わされる顔料10重量部の代わりに、構造式化31

【0071】

【化31】



(C. I. Pigment Yellow 139) で表わされる顔料を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして、紫外線を全面照射して露光して緑色カラーフィルタを形成し、色度を測定したところ、 $x=0.301$ 、 $y=0.528$ 、 $Y=52.8$  であり、色度は高いものの、明度は低いものであった。

\* 10

\* 【0072】また、実施例 1 と同様にして緑色カラーフィルタのコントラストを測定したところその値は 535 であった。

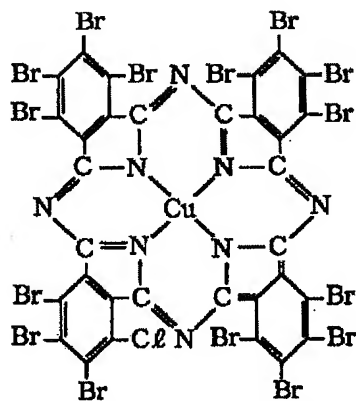
【0073】実施例 5  
下記 1~9 の成分

1. 構造式化 32 で表わされるフタロシアニン系顔料

20 重量部

【0074】

【化 32】



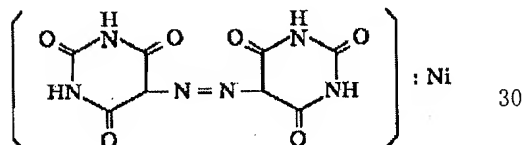
20

2. 構造式化 33 で表わされる顔料

2 重量部

【0075】

【化 33】



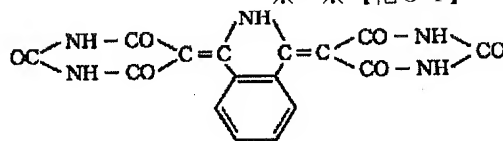
30

3. 構造式化 34 で表わされる顔料

7 重量部

【0076】

※ ※ 【化 34】



4. メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体

(25/20/75 重量比、  
重量平均分子量約 25000)

30 重量部

5. カルドエポキシジアクリレート

10 重量部

6. ペンタエリスリトールテトラアクリレート

10 重量部

7. 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-

(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-

オン (チバガイギー社製: IRGACURE 369)

5 重量部

8. 2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-

ブromo-4-メトキシ) フェニル-s-トリアジン

5 重量部

9. 3-メトキシベンジルアセテート

150 重量部

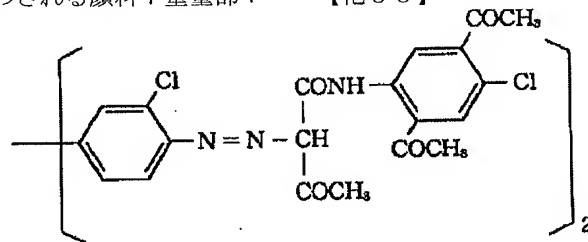
を 3 本ロールミルを用いて 2 時間分散、混練して緑色カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を調製した。

【0077】得られた緑色カラーフィルタ用感光性組成物を厚さ 3 mm の清浄な表面を有するガラス基板上にリ

パースコーター（大日本スクリーン社製：ラウンドコーター）を用いて乾燥膜厚  $2\mu\text{m}$  となるように塗布し  $80^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させた。その後、塗膜にネガマスクを介して、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を全面照射し露光して、測定器 MCPD-1000（大塚電子社製）の色度測定装置を用いて色度を測定したところ、 $x=0.308$ 、 $y=0.55$ 、 $Y=55.6$  であり、明度が高く、緑色カラーフィルターとして好ましいものであり、ピンホールや色ムラが全くみられなかった。

#### 【0078】比較例 4

実施例 5 において、構造式化 33 で表わされる顔料を 2 重量部、および構造式化 34 で表わされる顔料 7 重量部\*



で表わされる顔料を 9 重量部用いた以外、実施例 5 と同様にして、紫外線を全面照射して露光して緑色カラーフィルターを形成したのち、基板の背面から 3 波長蛍光管の光を照射して色度を測定したところ、 $x=0.304$ 、 $y=0.53$ 、 $Y=50.5$  であり、緑色カラーフィルターとして好ましい色度位置にあるものの、明度が実施例 5 に比べて低いものであった。

#### 【0081】

【発明の効果】本発明は、優れた色度を示すとともに高※

\*の代わりに、構造式化 32 で表わされる顔料のみを 9 重量部用いた以外、実施例 5 と同様にして、紫外線を全面照射して露光して緑色カラーフィルターを形成したのち、基板の背面から 3 波長蛍光管の光を照射して色度を測定したところ、 $x=0.301$ 、 $y=0.55$ 、 $Y=45.3$  であった。

#### 【0079】比較例 5

実施例 5 において、構造式化 33 で表わされる顔料 2 重量部、および構造式化 34 で表わされる顔料 7 重量部の

10 代わりに、構造式化 35

#### 【0080】

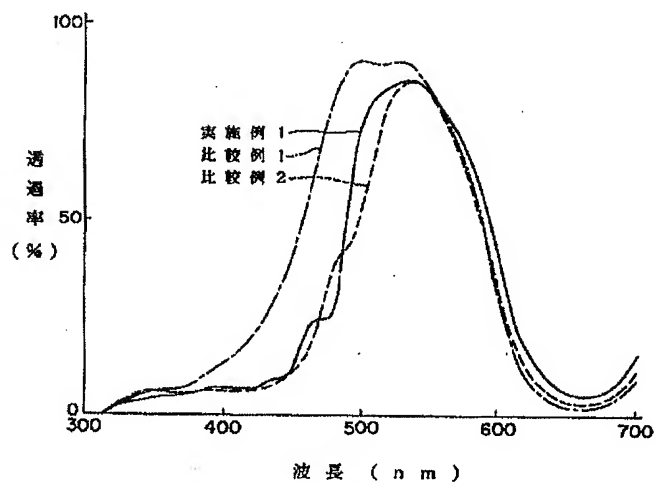
#### 【化 35】

20※の透過率を示し、かつ環境衛生上も問題のない緑色カラーフィルター用感光性樹脂組成物である。前記緑色カラーフィルター用感光性樹脂組成物を使用することにより優れた色度位置を有し、高い透過率を示し、かつ透過光の偏光軸のずれの少ない緑色カラーフィルターが製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の緑色カラーフィルタの分光特性図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/028			G 0 3 F 7/028	
(72) 発明者 駒野 博司				
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東				
京応化工業株式会社内				